

Controlled synthesis of mixed oxide nanoparticles by flame spray pyrolysis

Doctoral Thesis**Author(s):**

Jossen, Rainer

Publication date:

2006

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005127665>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. ETH No. 16401

Controlled Synthesis of Mixed Oxide Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of

DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES

presented by

RAINER JOSSEN
Dipl. Chem. Ing. ETH Zurich

born on August 19th, 1974
citizen of Naters VS, Switzerland

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Sotiris E. Pratsinis, examiner
Prof. Dr. Greg Beaucage, co-examiner

Zurich, 2006

Zusammenfassung

Funktionelle Oxide können mit Flammen-Sprüh-Pyrolyse (FSP) Technik hergestellt werden, die als Katalysatoren, stabile Quantenpunkte oder als Elektrolyt in Brennstoffzellen angewendet werden können. Jede dieser Anwendung benötigt aber eine bestimmte durchschnittliche Partikelgrösse, Partikelverteilung, Agglomerate mit bestimmter fraktalen Dimension, Morphology und zuletzt bei Mehrkomponentensystem die richtige chemische Zusammensetzung.

In FSP werden ein oder mehrere metallische Ausgangsprodukte in einem Lösungsmittel gelöst, mittels einer Düse zu Tropfen versprüht und anschliessend gezündet. Im ersten Kapitel wird der Einfluss der Ausgangsprodukte und der Lösungsmittelkomposition erforscht. Hierzu wurde Siliziumoxid und Bismuthoxid hergestellt und analysiert. Zur Herstellung von Siliziumoxid wurden Siliziumalkoxide mit verschiedenen Siedepunkten in Xylol gelöst oder Tetraäthylorthosilikat wurde in verschiedenen Alkanen gelöst auch mit verschiedenen Siedepunkten. Für ein nicht verdampfbares System wurde Bismuth Nitrat Pentahydrat als Ausgangschemikalie verwendet und in verschiedenen Alkoholen mit verschiedenen Siedepunkten gelöst. Mittels Transmission-Elektronenmikroskopieanalyse (TEM) und Röntgenbeugung (XRD) wurde die Morphologie der Partikel bestimmt. Es hat sich gezeigt, dass inhomogene und/oder hohle Partikel nur bei tiefer Verbrennungswärmedichte und wenn der Siedepunkt des Lösungsmittels tiefer als der Schmelz- oder Zerfallpunkt der Ausgangsprodukte ist, entstehen. Dies stimmt auch mit Daten aus der Literatur überein.

Im zweiten Kapitel wurden die Untersuchungen auf Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ), einem Zweistoffsystem, erweitert. Es zeigte sich, dass homogenes YSZ mit organometallischen Ausgangsprodukten oder mit Yttrium Nitrat Hexahydrat und Zirkoniumkarbonat, behandelt mit 2-Ethylhexansäure, hergestellt werden kann. Wenn organometallische Chemikalien mit Ausganstoffen, die Hydratwasser beinhalten gemischt werden, werden Partikel mit inhomogener Morphologie und chemischer Komposition produziert. Alkoxide sind sehr wasserempfindlich und reagieren rasch zu Hydroxiden, welche in der Metalllösung ausfallen können. Mit XRD konnten zwei durchschnitts Kristalldurchmesser gemessen werden, deren Verhältnis die Höhe der Inhomogenität angibt.

Im dritten und vierten Kapitel wird das Gefundene von Kapitel eins und zwei angewendet. Zirkonoxid basierende Partikel wurden auf ihre Thermostabilität getestet bezüglich Oberflächenverlust und Kristallinität. Siliziumoxide und Vanadiumoxid dotiertes Wolframoxide/Titanoxide wird ebenfalls auf seine Thermostabilität geprüft. Spezielle Wert wurde auf den Effekt von Siliziumoxid auf die Thermo-, Kristallstabilität und die katalytisches Verhalten im DeNO_x Prozess gelegt.

Zur Zeit werden nur die Endprodukte analytisch untersucht. Die Kombination von örtlichen Messmethoden, die die Partikelbildung nicht beeinflussen, können Aufschluss geben, wie die Evolution der Partikelmorphologie im FSP vor sich geht. Fourier transformierte Infrarot Spektroskopie (FTIR) wird eingesetzt um Gastemperaturen zu messen, Phasen Doppler Anometrie (PDA) für Tropfen- und Gasgeschwindigkeit, Thermophoretische Probenahme (TS) um das Partikelwachstum zu zeigen, und Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) und Lichtstreuung (LS) für detailliertes Partikelwachstum und Agglomerationsentwicklung zu studieren.

Partikel- und Tropfendynamik wird in Kapitel fünf mit örtlich aufgelösten und nicht störenden (*in-situ*) Techniken studiert. In einer 15 g/h produzierenden Zirkoniumoxid Sprühflamme wurde mit PDA Gasgeschwindigkeiten und mit FTIR Gastemperaturen gemessen. Mit SAXS kann man gleichzeitig Primärpartikelradius, fractal Dimensionen der Agglomerate, geometrische Standardabweichung, Partikelvolumenfraktion, Partikel-

anzahlkonzentration, Agglomeratenradius und die Anzahl Primärpartikel pro Agglomerate bestimmen. Für SAXS konnte die dritte Synchrotron Generation (ERSF, Grenoble) benützt werden, da diese genügend Energie liefert um Messungen mit einer Volumenfraktion von weniger als 10^{-6} durchzuführen.

Summary

The control of nanoparticle characteristics during flame synthesis is crucial since properties of the final product made from these particles depend on their size distribution, morphology, extent of aggregation as well as chemical and phase composition. Flame spray pyrolysis (FSP) for synthesis of functional oxide systems can be used for novel catalysts, stable quantum dots and fuel cells to mention some of their potential applications.

The influence of metal precursor and solvent composition on the morphology of SiO_2 , Bi_2O_3 and other oxide particles made by flame spray pyrolysis (FSP) was investigated in the first chapter. Silica precursors with different boiling points were dissolved in xylene and different solvents were used to dissolve tetraethyl-orthosilicate (TEOS). For Bi_2O_3 , non-volatile bismuth nitrate pentahydrate was dissolved in different alcohols with different boiling points. From these data and from the literature of FSP synthesis it is inferred that hollow/inhomogeneous particles were formed at low combustion enthalpy densities and when the solvent boiling point was comparable or smaller than the precursor melting or decomposition point.

In the second chapter the investigation of homogeneity and chemical composition was extended to a multiple system like yttria stabilized zirconia (YSZ). While in chapter one the production rate was relatively low (~ 20 g/h), here, the production rate was increased up to 350 g/h. The effect of liquid precursor composition on product particle morphology, composition and crystallinity was investigated. Flame-made YSZ nanopar-

ticles of homogeneous composition and morphology were formed when using either only organometallic zirconium and yttrium precursors or 2-ethylhexanoic acid as solvent and inexpensive zirconium carbonate and yttrium nitrate hexahydrate as precursors. In contrast, and consistent with the literature, hollow or inhomogeneous YSZ particles were made when organometallic zirconium and yttrium nitrate precursors of high water content were employed, especially at high production rate. The ratio of XRD-determined small to large sizes for inhomogeneous crystalline particles is an effective quantitative measure of their degree of inhomogeneity.

In the third and fourth chapter the finding of chapter one and two will be applied by making mixed oxide for catalytic applications. First, thermostability of zirconia based materials were tested by sintering them in an oven at different temperatures and second the effect of doped WO_3/TiO_2 powders with vanadia and silica on their specific surface area, crystallinity, thermostability and catalytic behavior.

At the moment, most of the analysis of product particles was performed after the final product has been formed. The combination and implementation of existing on-line spray probing techniques has the potential to yield valuable local information on particle size and morphology evolution without disturbing the process. This will be used to better understand the FSP process itself that would lead to optimal process design and control and finally tailor-made-products by FSP. Hence FTIR will be used for temperature measurement, Phase Doppler Anemometry (PDA) will allow to estimate the droplet lifetime in the spray by measuring droplet velocity and droplet size evolution, thermophoretic sampling (TS) to measure primary particle growth, while small angle X-ray scattering (SAXS) and light scattering (LS) will enable the on-line monitoring of the nanoparticle morphology and aggregate size evolution. Except from TS, these techniques are all in-situ on-line methods.

Therefore, droplet and particle dynamics were studied in chapter five *in situ* and non-intrusively in a particle-laden spray flame producing 15 g/h zirconia. Droplet velocities were measured by 2D Phase Doppler Anemometry (PDA) and droplets smaller

than $4\text{ }\mu\text{m}$ were used to estimate gas velocity. Gas temperature was measured by Fourier Transform Infrared (FTIR) emission/transmission spectroscopy. *In – situ* small angle x-ray scattering (SAXS) was used to measure simultaneously the evolution of primary-particle diameter, mass-fractal dimension, geometric standard deviation, particle volume fraction, particle number concentration, agglomerate size and number of primary particles per agglomerate of zirconia in the spray flame. For SAXS, a third-generation synchrotron source is used where nano to micro scale measurement were possible.